



PATENT
2019-0221P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: LIU, Ru-Shi, et al. Conf.: 4564
Appl. No.: 10/669,461 Group: 2871
Filed: September 25, 2003 Examiner: UNKNOWN
For: METHOD FOR MANUFACTURING WHITE LIGHT
SOURCE.

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

April 6, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
CHINA	02 1 44077.8	September 29, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By Joe McKinney Muncy, #32,334
for Joe McKinney Muncy, #32,334

KM/slb
2019-0221P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2002 09 29

申 请 号： 02 1 44077.8

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种制作白光发光二极管光源的方法

申 请 人： 台湾光宝电子股份有限公司

发明人或设计人： 刘如熹； 苏宏元； 王健源； 纪晓胜



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2003 年 9 月 25 日



(Translation)

CERTIFICATE

The annexed is a true copy from the records of this office of the application as originally filed.

Application Date: 29 September, 2002

Application No.: 02 1 44077.8

Application Type: Invention

Title: METHOD FOR MANUFACTURING WHITE LIGHT SOURCE

Applicant(s): LITE-ON TECHNOLOGY CORPORATION

**Inventor(s): LIU, Ru-Shi; SU, Hung-Yuan; WANG, Chien-Yuar
CHI, Liang-Sheng**

**Director of
State Intellectual Property Office of
the People's Republic of China**

25 September, 2003

1. 一种制作白光发光二极管光源的方法, 利用半导体型荧光体配合一激发源制作白光光源, 其特征在于, 半导体型荧光体是以硫化(锌、镉) [(Zn、
5 Cd) S] 为主成分, 将一种或以上的异离子掺杂于结构中作为可受外部光源激发而发出荧光的发光中心; 激发源的波长范围由 495 nm 的蓝绿光至 340 nm 的紫外光。

2. 如权利要求 1 所述的一种制作白光发光二极管光源的方法, 其特征在于, 所述的半导体型硫化(锌、镉) 荧光体中所掺杂的异离子为银离子、铜
10 离子或氯离子。

3. 如权利要求 1 所述的一种制作白光发光二极管光源的方法, 其特征在于, 所述的半导体型硫化(锌、镉) 荧光体中所掺杂的异离子为银离子搭配氯离子。

4. 如权利要求 1 所述的一种制作白光发光二极管光源的方法, 其特征在于, 所述的荧光体激发源是发光二极管。
15

5. 如权利要求 1 所述的一种制作白光发光二极管光源的方法, 其特征在于, 所述的荧光体激发源可由电子束或电浆产生。

6. 如权利要求 1 所述的一种制作白光发光二极管光源的方法, 其特征在于, 所述的荧光体可利用化学合成法、固体—气态烧结法、直接反应法与有
20 机金属热分解法制得。

7. 如权利要求 1 所述的一种制作白光发光二极管光源的方法, 其特征在于, 所述的半导体型硫化(锌、镉) 荧光体可与封装材料依不同比例混合或组合, 配合可发出紫外光作为激发光源, 经封装后施以电流, 获得一白光发光组件。

一种制作白光发光二极管光源的方法

5 技术领域

本发明涉及一种制作白光发光二极管光源的方法，尤指一种利用半导体型荧光体配合发光二极管（LED）制作白光光源的方法。

背景技术

10 白光是一种多颜色的混合光，可被人眼感觉为白光的至少包括二种以上波长的混合光。例如人眼同时受红、蓝、绿光的刺激时，或同时受到蓝光与黄光的刺激时均可感受为白光，故依此原理可制作发白光的 LED 光源。现有的白光 LED 制造方法主要有五种：

第一种方法是使用以磷化铝镓铟（AlInGaP）、氮化镓（InGaN）与磷化镓（GaP）为材质的三颗 LED，分别控制通过 LED 的电流而发出红、绿及蓝光。因这三颗晶粒是放在同一个灯泡（lamp）中，透镜可将发出的光加以混合而产生白光。

第二种方法是使用 InGaN 与 AlInGaP 或 GaP 为材质的二颗 LED，也分别控制通过 LED 电流而发出蓝及黄绿光以产生白光，目前这二种方式的发光效率可达到 20 lm/W。

第三种是 1996 年日本日亚化学公司（Nichia Chemical）发展出以氮化镓铟镓蓝光发光二极管配合发黄光的钇铝石榴石型荧光粉也可成为一白光光源。该方法的发光效率目前可达 20 lm / W，因只需一组 LED 芯片即可，大幅地降低制造成本，再加上所搭配的荧光粉调制技术已臻成熟，故目前已有商品出现。

25 第四种可产生白光的方案是日本住友电工（Sumitomo Electric Industries, Ltd）在 1991 年 1 月研发出使用硒化锌（ZnSe）材料的白光 LED，其技术是先在 ZnSe 单晶基板上形成 CdZnSe 薄膜，通电后薄膜会发出蓝光，同时部分的蓝光照射在基板上而发出黄光，最后蓝、黄光形成互补色而发出白光。由于此法也只采用单颗 LED 晶粒，其操作电压仅 2.7V 比 GaN 的 LED 的 3.5V 要低，且不需要荧光物质即可得到白光。

30

第五种可产生白光的方案是目前正在开发中的紫外光白光 LED，其原理是利用紫外光 LED 激发三种或以上的荧光粉发出荧光，经混色后产生白光。

前述第一种与第二种可产生白光的方案，其共同缺点是这些同时使用的不同光色 LED 其中之一如果发生故障，则将无法得到正常的白光；且因其正向偏压各不相同，故需多组控制电路，致使成本较高，此均为实际应用上的不利因素。

第二种与第三种可产生白光的方案，均是利用互补色原理以产生白光，其光谱波长分布的连续性不如真实的太阳光，使色光混和后会在可见光光谱范围（400nm—700nm）出现色彩的不均匀，导致色彩饱和度较低；虽然人类的眼睛可以忽略这些现象，只会看见白色的光，但在一些精密度较高的光学检测器的感测下，例如摄影机或相机等，其演色性在实质上仍偏低，也即物体色彩在还原时会产生误差，所以这种方式产生的白光光源只适合作为简单的照明用途。

至于，第四种可产生白光的方案，其缺点是发光效率仅 8 lm/w，寿命也只有 8000 小时，在实用性的考虑上仍须更进一步地突破。

最后，第五种产生白光的方案，因为现有的三波长型白光光源在制作时为提高其演色性，一般使用三种或以上荧光粉。而欲同时利用多种荧光粉体使其发出荧光，先决条件之一是所选用的激发光恰可被这些荧光粉所吸收，且各荧光体对此波长的光的吸收系数不能相差太多，连同光能转换的量子效率也尽可能接近为佳，因此大幅限制适用的荧光材料种类，造成选用荧光材料的选材困难。且根据混色原理，使用三种或以上荧光粉，其混色方程式为二次以上非线性方程式，也即其颜色变化率为二维以上，所以在调配三原色荧光粉的比例以得到白光的技术上很困难。

发明内容

本发明的目的是针对现有技术的缺点，提出一种提出利用单一种半导体型荧光粉体搭配一发光二极管作为激发光源的白光发光二极管的制作方法，能够降低制作的难度，并具有高亮度与高演色性。

如前所述，白光可以红、绿与蓝等三原色光组成，然依光学混色原理，人类视神经若同时受二种光色刺激时也可产生白光的视觉，此时该二种光色则称

为互补色的关系。例如：波长为 400—410 nm 的蓝紫光可与波长为 570—580 nm 的黄绿光混合而形成白光。

为了实现上述目的，本发明提供了一种利用半导体型荧光体搭配一激发光源制作白光光源的方法，该一半导体型荧光体以硫化（锌、镉）[(Zn、Cd) S] 5 为主要成分，并利用一种或以上的异离子掺杂于结构中，作为可受外部激发源激发而发出荧光的发光中心，其中该激发源的波长范围可从 495nm 的蓝绿光至 340nm 的紫外光。

本发明的有益效果是，仅使用单一荧光体搭配单一发光二极管即可发出白光，故本发明的白光发光二极管制作方法简易且成本低廉，优于现有的三波长 10 型白光光源；本发明所使用的半导体型荧光材料其激发过程所需的能量大部分由能带间隙大小所决定，故添加不同种类的异离子作为发光中心时，可受同一波长的光所激发且发出不同光色的荧光。也即单一荧光粉可发出复色光，无现有方法需要所有荧光体使用同一激发波长的限制，而可取得较广的应用范围；本发明所使用的半导体型荧光材料，因可在同一主体结构中添加多种异离子发 15 光中心，还可形成多种光色混合形成白光的结果，其光谱特性的实质功能几乎等同甚至优于现有的三波长型白光光源；同时本发明的半导体型硫化（锌、镉）荧光粉体，可利用发光波长为 495nm 的蓝绿光至 340nm 的紫外光发光二极管所激发，适用范围广泛，且具高发光效率。

下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步说明。

附图说明

图 1A 是半导体型掺杂银与氯离子于硫化（锌、镉）[(Zn、Cd) S] 荧光体的 X 光粉末绕射图谱；

图 1B 是半导体型掺杂银与氯离子于硫化锌的标准 X 光粉末绕射图谱；

图 2A 是半导体型掺杂银与氯离子于硫化（锌、镉）[(Zn、Cd) S] 荧光体的光激发光谱图；

图 2B 是半导体型掺杂银与氯离子于硫化（锌、镉）荧光体的紫外光激发光谱图；

图 3 是利用 (Zn、Cd) S: Ag⁺, Cl⁻ 荧光粉与环氧树脂以不同比例混合后， 30 以主波长为 405nm 的蓝紫光发光二极管搭配封装成白光光源所测得的光谱变

化图;

图 4 是将图 3 中各光谱标于 CIE 色度坐标图所得的光色变化图;

图 5 是本发明的实验样品色坐标图;

图 6 是样品为 405nm Dice+ZnS-Cd 的激发光谱图;

5 图 7 是样品为 405nm Dice + ZnS-Cd 的激发光谱图;

图 8 是样品为 405nm Dice + ZnS-Cd+BAM 的激发光谱图;

图 9 是样品为 405nm Dice + YAG-BAM 的激发光谱图;

图 10 是样品为 405nm Dice + YAG 的激发光谱图。

10 具体实施方式

本发明是关于利用半导体型荧光体配合发光二极管制作白光光源的方法。本发明所指的半导体型荧光体,其主要成分为硫化(锌、镉)[(Zn、Cd)S],利用一种或以上的异离子(即不同于锌或镉及硫离子的其它种离子,例如:银离子、铜离子或氯离子等)掺杂于结构中作为可受外部光源激发而发出荧光的
15 发光中心。本发明所指的外部光源可利用发出适当波长的发光二极管所产生,其波长范围可从 495nm 的蓝绿光至 340nm 的紫外光,也可由电子束或电浆产生;经适当调配半导体型荧光体与封装材料的混合比例进行封装后,施以极低的电流即可获得一发光特性佳的白光发光二极管。

前述的荧光粉体的主要化学成分为硫化(锌、镉)[(Zn、Cd)S],此化合物可形成二种晶体结构,一为低温下形成正方晶系相(cubic)的闪锌矿结构(zincblende);
20

另一为在高温下形成六方晶系相(hexagonal)的乌采结构(wurtzite)。一般而言,后者的发光效率较前者高,是制备此类荧光体时需经高温锻烧的原因。由于硫化(锌、镉)属固态晶体材料,故其能量状态与物理特性均基于电子能
25 阶所组成的价带与传导带以及此二带间的能隙大小而呈现。由能带理论可得出,硫化(锌、镉)在长波长紫外光(波长 > 350nm)至可见光的范围而言,其本身并非发光材料。然若在此母体材料中添加少量异离子,例如:银离子或铜离子,则可接受母体材料经外界吸收的光能产生激发状态,随后再以荧光的形式释放出能量。然而若添加的阳离子(如银离子,其为正一价:Ag⁺)的价
30 数与锌或镉的正二价不同时,则须再加入适量的阴离子(如氯离子,其为负一

价： Cl^-)以平衡电荷。此时所添加的阳离子称为活化剂(activator)，而用以平衡电荷的阴离子则称为共活化剂(co-activator)，二者共同组成发光中心，借助类似半导体的电子转移接受机制完成发光作用。

本发明还可利用掺杂异离子于硫化(锌、镉)的半导体型材料中形成具荧光性的粉体，再配合一与其荧光光色为互补色的发光二极管作为激发光源制作白光发光二极管的方法。此外因可同时添加多种异离子于硫化(锌、镉)结构中，故可制作同时发出多种荧光光色的粉体。且此类半导体化合物所发出的光谱大多为宽带结构，若再由数个谱带组成的白光光谱，其演色性将高于现有的三波长型白光光谱，这是因为构成后者的单光谱带大多比前者窄。

关于本发明白光光源的制作方法，包括所选择的荧光粉与其调配及封装的技术，以下为其具体实施的说明：

1. 合成具半导体型的硫化(锌、镉)是荧光粉，如 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-$ 配方。其合成方法可利用化学合成法、固体—气态烧结法、直接反应法与有机金属热分解法等。

2. 利用X光粉末绕射仪鉴定其晶相的纯度，如图1A所示。由此图可发现，经与图1B的标准硫化锌化合物(JCPDS no: 79—2204)比较，可知本发明所用的硫化(锌、镉)荧光体为单一相的具六方晶系的乌采结构(wurtzite)粉体。

3. 以波长554nm为检测处测得 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-$ 荧光粉的激发光谱，如图2A所示。由该光谱可知此荧光体可以495nm的蓝绿光至340nm的紫外光作为激发光源。

4. 以紫外光为激发源测量 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-$ 荧光粉的发射光谱，如图2B所示，由光谱可知，经由紫外光激发的掺杂银与氯离子的硫化(锌、镉)型荧光体可产生黄绿色荧光。将此发射光谱的数据以1931年由国际照明委员会(commission internationale del' Eclairage, CIE)所制定的色度坐标图(chromaticity diagram)的公式换算成此荧光体所代表的色度坐标，并以A点标记于图4。

5. 将上述硫化(锌、镉) $[(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}]$ 荧光粉与封装材料如环氧树脂以不同重量比混合(如硫化(锌、镉)/环氧树脂为0、0.1、0.14、0.18与0.22)再搭配主波长为405nm的蓝紫光发光二极管作为激发光源并进行封装，再分

别测量其光谱。由图 3 可明显发现，光谱 1 至 5 依序为因荧光体的比例逐渐减少，造成光谱结构中黄光所占比例逐渐降低的结果。

6. 在图 4 所示的色度坐标图中以虚线画出 A、B（硫化（锌、镉）与环氧树脂之比为 0，即没有荧光粉）二点间的连线，发现此色光混合理论连线可通过色度坐标图中的白色区域。此外，在步骤 5 中以不同比例混合荧光粉所得光谱的光色变化也符合沿着 A、B 二点间的色光混合理论连线。

综上所述，与现有的白光发光二极管需使用多种荧光材料的制作方法相较，本发明的方法具有下列几项优点：

1、本发明仅使用单一荧光体搭配单一发光二极管即可发出白光，故本发明的白光发光二极管制作方法简易且成本低廉，优于现有的三波长型白光光源。

2、本发明所使用的半导体型荧光材料其激发过程所需的能量大部分由能带间隙大小所决定，故添加不同种类的异离子作为发光中心时，可受同一波长的光所激发且发出不同光色的荧光。也即单一荧光粉可发出复色光，无现有方法需要所有荧光体使用同一激发波长的限制，而可取得较广的应用范围。

3、本发明所使用的半导体型荧光材料，因可在同一主体结构中添加多种异离子发光中心，还可形成多种光色混合形成白光的结果，其光谱特性的实质功能几乎等同甚至优于现有的三波长型白光光源。

4、本发明的半导体型硫化（锌、镉）荧光粉体，可利用发光波长为 495nm 的蓝绿光至 340nm 的紫外光发光二极管所激发，适用范围广泛，且具高发光效率。

以下是将 ZnS—Cd 荧光粉制作白光发光二极管的实验：

一、实验说明：

1. 该实验样品是以 5mm 标准灯（Standard Lamp）封装技术，分别使用 ZnS—Cd / BAM / YAG 荧光粉搭配 405 nm / 450 nm 蓝光芯片制作成白光发光二极管。

2. 实验样品共计五种组合如下表所示，实验组为 1、2、3，对照组为 4、5，颜色调整以（0.30、0.31）为中心。

No.	荧光粉	蓝光芯片	说明
1	ZnS-Cd	405 nm	芯片波长为 λ_p
2	ZnS-Cd	405 nm	芯片波长为 λ_d
3	ZnS-Cd+BAM	405 nm	芯片波长为 λ_p
4	ZnS-Cd+YAG	405 nm	芯片波长为 λ_p
5	YAG	405 nm	芯片波长为 λ_d

二、测试资料:

见附图 5, 是实验样品色坐标图。

图 6、图 7、图 8、图 9 和图 10 是实验样品的激发光谱图。

三、资料分析:

1. 根据实验样品色坐标图, 3 种实验组样品皆可调出白光, 比较下, ZnS-Cd 搭配 405 nm 蓝光芯片最接近目标点 (0.30、0.31), 其次为 ZnS-Cd 搭配 450 nm 蓝光芯片, 最后为 ZnS-Cd+BAM 搭配 450 nm 蓝光芯片。

2. 根据本实验结果, ZnS-Cd 搭配 405—450 nm 蓝紫光芯片可制作出白光。

以上所述, 仅为本发明的具体实施例, 本发明的特征并不局限于此, 任何以发光二极管作为激发光源, 并适当调配一种或以上的半导体型掺杂异离子的硫化锌系荧光粉, 为了达到可展现高色彩均匀度、高亮度等优良白光发光特性的目的, 制造一白光发光二极管所实施的等效变化均包含在本发明的具体实施例中。

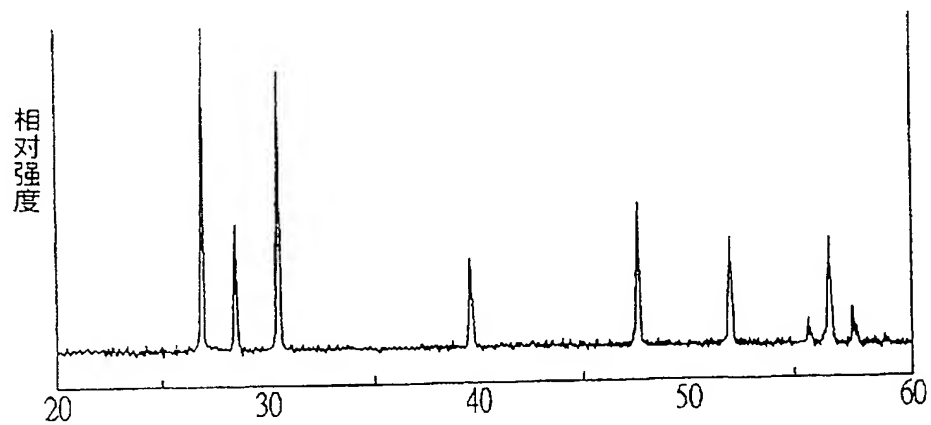


图 1A

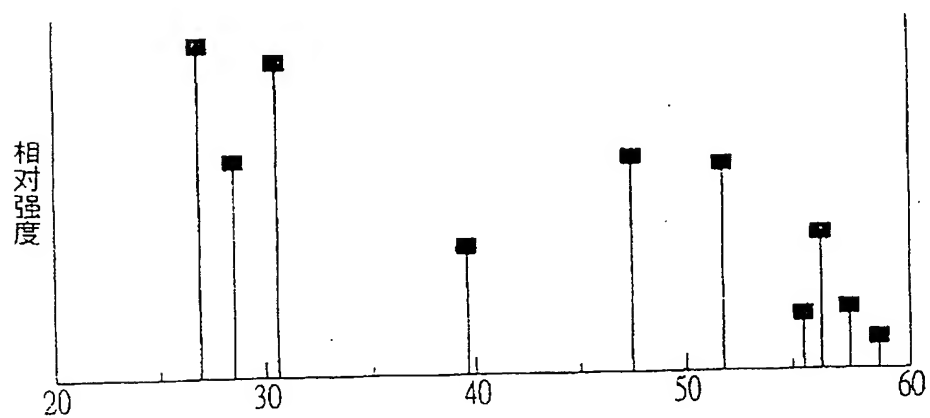


图 1B

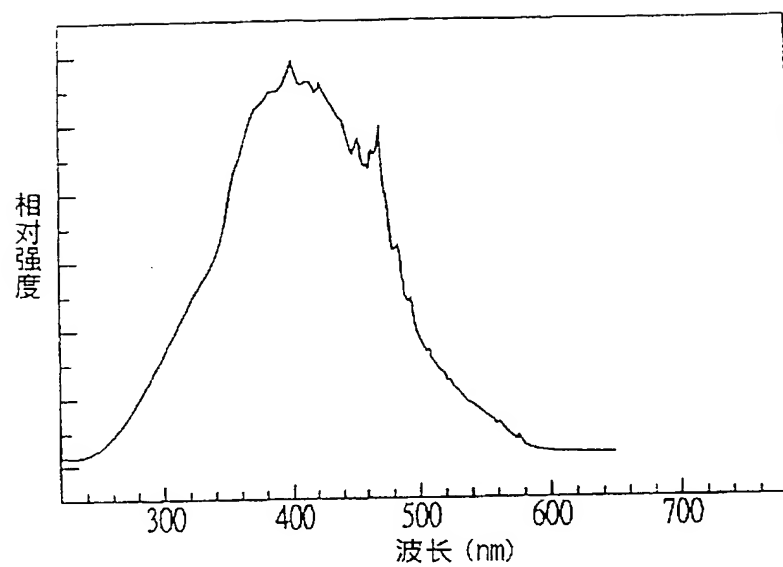


图 2A

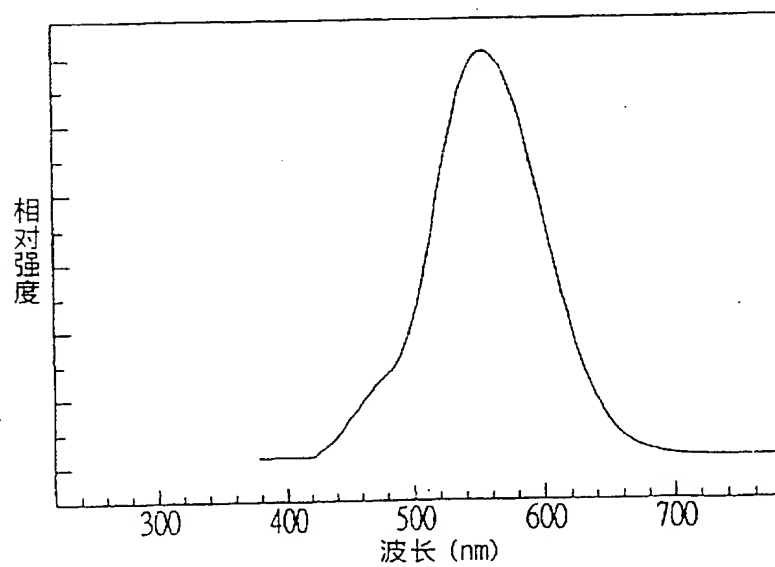


图 2B

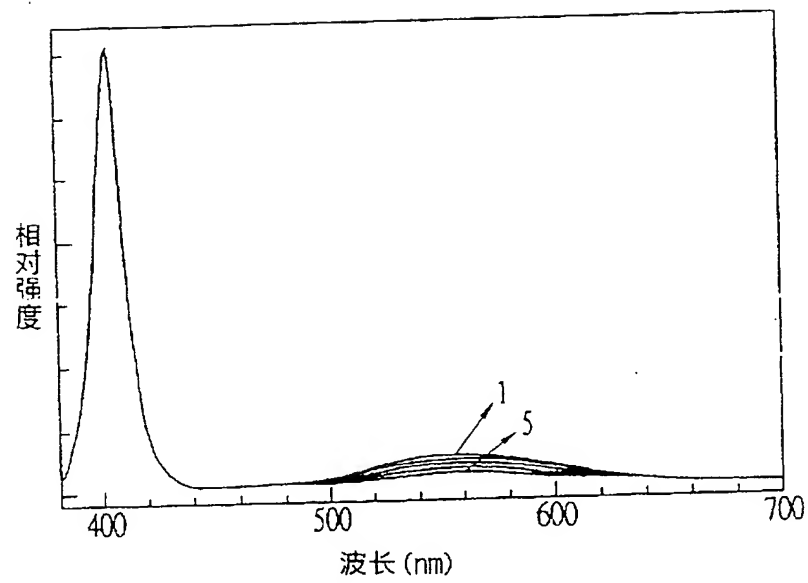


图 3

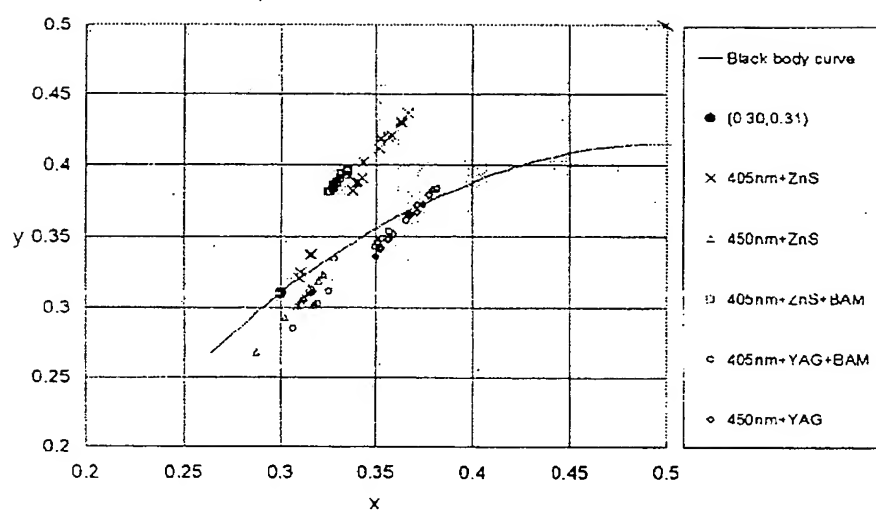


图 5

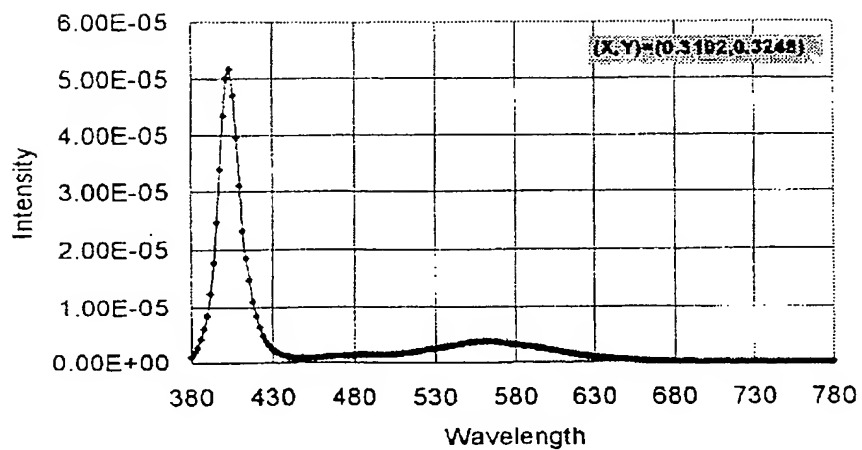


图 6

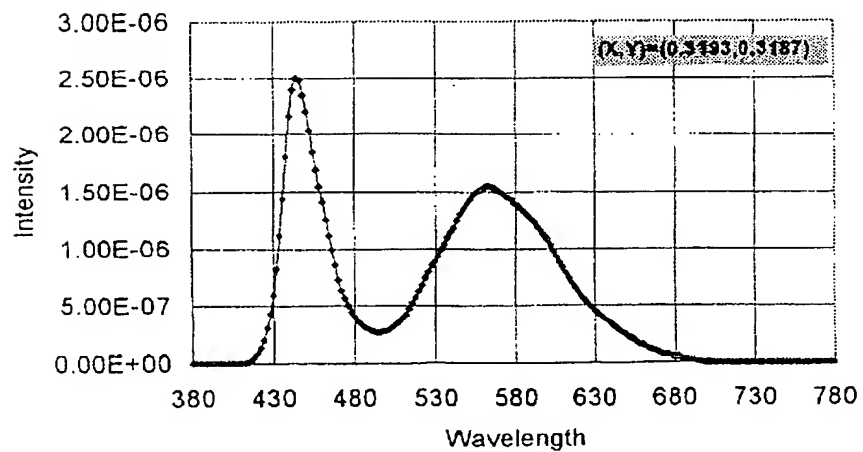


图 7

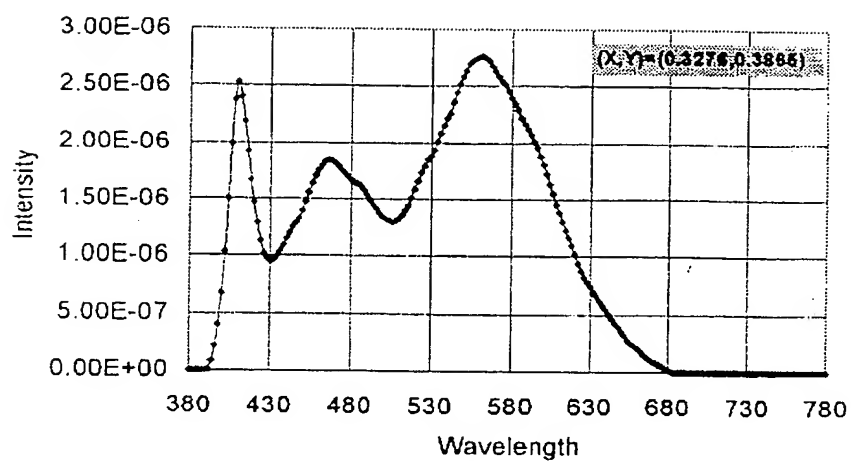


图 8

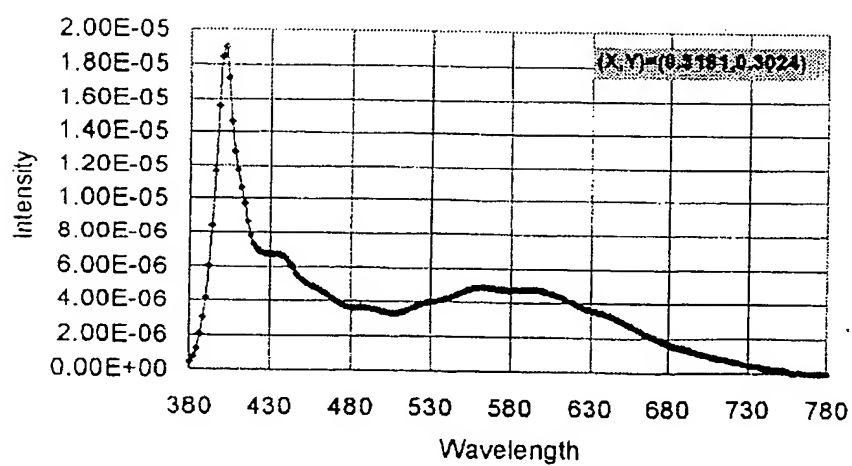


图 9

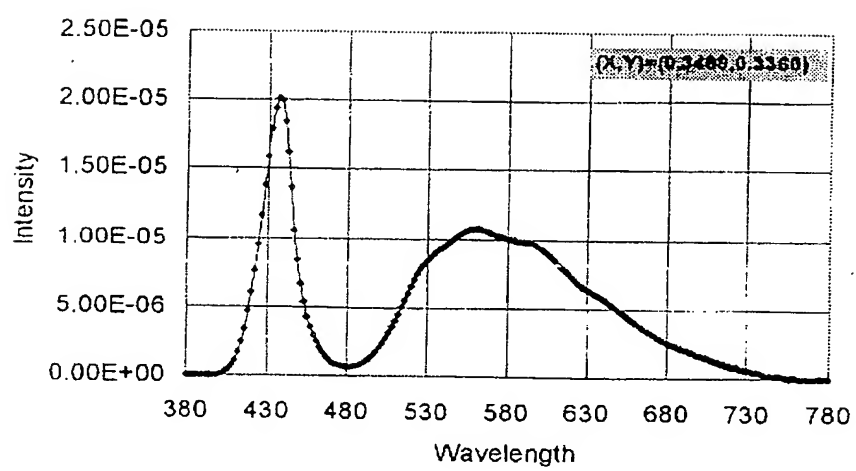


图 10